

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SARA PRISCILA TELES

AVALIAÇÃO DO APORTE DE ESGOTO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO  
ANTÁRTICA COMANDANTE FERRAZ APÓS O INCÊNDIO DE 2012 EM  
AMOSTRAS DE SOLO DA PENÍNSULA KELLER, ILHA REI GEORGE

PONTAL DO PARANÁ

2021

SARA PRISCILA TELES

AVALIAÇÃO DO APORTE DE ESGOTO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO  
ANTÁRTICA COMANDANTE FERRAZ APÓS O INCÊNDIO DE 2012 EM  
AMOSTRAS DE SOLO DA PENÍNSULA KELLER, ILHA REI GEORGE

Monografia apresentada como requisito parcial à  
obtenção de título de Bacharel em Engenharia  
Ambiental e Sanitária, Centro de Estudos do Mar,  
Campus Pontal do Paraná, Universidade Federal  
do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cesar de Castro Martins  
Coorientadora: Dr<sup>a</sup> Ana Caroline Cabral

PONTAL DO PARANÁ

2021

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS

T269a Teles, Sara Priscila  
Avaliação do aporte de esgoto proveniente da Estação Antártica Comandante Ferraz após o incêndio de 2012 em amostras de solo da Península Keller, Ilha Rei George [recurso eletrônico] / Sara Priscila Teles. – Pontal do Paraná, 2021.  
1 arquivo [42 f.] : PDF.

Requisitos do Sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: Word Wide Web

Orientador: Prof. Dr. Cesar de Castro Martins

Coorientadora: Dra. Ana Caroline Cabral

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Paraná, Campus Pontal do Paraná, Centro de Estudos do Mar, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária.

1. Engenharia sanitária. 2. Esgotos. 3. Contaminação. I. Martins, Cesar de Castro. II. Cabral, Ana Caroline. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD – 628.2

Bibliotecária: Fernanda Pigozzi CRB-9/1151



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Avenida Deputado Anibal Khury, 2033, - Bairro Balneário Pontal do Sul, Pontal do Paraná/PR, CEP 83255-976  
Telefone: 4135118600 - <http://www.ufpr.br/>

**TERMO**

**TERMO DE APROVAÇÃO**

SARA PRISCILA TELES

**“AVALIAÇÃO DO APORTE DE ESGOTO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO ANTÁRTICA COMANDANTE FERRAZ APÓS  
O INCÊNDIO DE 2012 EM AMOSTRAS DE SOLO DA PENÍNSULA KELLER, ILHA REI GEORGE.”**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel  
em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal do Paraná, pela Banca formada pelos membros:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosalinda Carmela Montone - Instituto Oceanográfico / USP

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Alencastro Malagoli - CPP-CEM/UFPR

Prof. Dr. Pedro Toledo Netto - CPP-CEM/UFPR

Dr<sup>a</sup>. Ana Caroline Cabral - UFPR

Prof. Dr. César de Castro Martins - CPP-CEM/UFPR

Presidente

Pontal do Paraná, 15 de Dezembro de 2021.

*Dedico este trabalho a Deus e a minha mãe Lorena Teles  
por nunca ter deixado de acreditar nos meus sonhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me guiado e ter me feito forte durante toda a graduação e as dificuldades que surgiram.

A minha mãe Lorena Teles e minha irmã Maria Vitória Teles por terem sempre me incentivado a estudar, por acreditarem que eu seria capaz de realizar os meus sonhos.

A meu esposo Jonas Pereira Krewer por ter percorrido toda essa trajetória ao meu lado, por ter topado a aventura de me acompanhar numa nova graduação.

A minha amiga Tânia Jaqueline Rebinski, pois sem ela com certeza não teria conseguido. Ela foi a responsável por me motivar a não desistir e me acalmar quando tudo parecia estar dando errado.

Ao Prof. Dr. César de Castro Martins pela oportunidade de realizar uma pesquisa sobre a Antártica, pela paciência em explicar as minhas incansáveis dúvidas.

A Dr<sup>a</sup>. Ana Caroline Cabral por todas suas contribuições e pela paciência em responder minhas dúvidas.

A MSc. Amanda Câmara de Souza pelos ensinamentos nas práticas de laboratórios e por todas as suas contribuições e a tod@s colegas do Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM).

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosalinda Carmela Montone pela disponibilização dos dados de esteróis fecais e informações de campo a respeito das amostras estudadas.

A banca examinadora por ter aceito o convite de participar da avaliação deste trabalho.

Ao Ministério do Meio Ambiente (MMA), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), Marinha do Brasil, Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio técnico, logístico e financeiro.

O estudo integra o Convênio MMA/IOUSP 779081/2012 - Monitoramento ambiental da área de influência direta da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF)

*“Não há nada a temer na vida, apenas  
tratar de compreender.”*

(Marie Curie)

## RESUMO

A Antártica é um dos ambientes mais remotos do Planeta Terra; mesmo assim vem sendo explorada há muitos anos. A caça de focas e baleias, que posteriormente foi proibida pelo Tratado da Antártica, o turismo e a instalação das estações de pesquisa podem causar diversos impactos na região, associados a poluição do ar, solo e da água, introdução de espécies exóticas, além do risco de naufrágios e incêndios. A Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) que pertence ao Brasil está localizada na Enseada Martel e em fevereiro de 2012 foi destruída por um incêndio de grandes proporções, ocasionando o desmantelamento de parte de duas instalações e a contaminação inorgânica e orgânica do solo no entorno. Com o incêndio, uma parte das instalações da estação de tratamento de esgoto da EACF e da rede de tubulações foram destruídas, resultando em vazamento de efluente no solo ao redor da estação. Para detecção de esgoto no solo, marcadores químicos da classe dos esteróis têm sido utilizados, sendo que os principais são o coprostanol (cop) e o epicoprostanol (epi). Esses esteróis estão presentes nas fezes de mamíferos superiores, possuem baixa solubilidade em água e alta resistência a degradação. Assim, o presente estudo avaliou a introdução de esgoto em amostras de solos do entorno da EACF coletadas após o incêndio de 2012 e nos anos subsequentes, através da determinação de esteróis fecais, de modo a acompanhar a evolução do estado de contaminação (ou a ausência de) ao longo dos últimos anos. As concentrações de cop e epi foram obtidas através da extração de amostras de solo em Soxhlet e cromatografia líquida de adsorção para purificação dos extratos orgânicos e fracionamento dos compostos. A identificação e a quantificação dos esteróis fecais foram realizadas por um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chama. Neste estudo, as concentrações de cop variaram de < limite de detecção ( $LD = 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ ) a  $2,72 \mu\text{g g}^{-1}$  em locais próximos da EACF e de < LD a  $0,27 \mu\text{g g}^{-1}$  nos locais mais distantes (< 500 m). A média da concentração de cop no entorno da EACF foi de  $0,28 (\pm 0,58) \mu\text{g g}^{-1}$  e nos pontos distantes  $0,04 (\pm 0,07) \mu\text{g g}^{-1}$ . Os valores de cop foram maiores que em solos agrícolas de Cremona e Nápoles, Itália (máximo de  $0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ ), tratados com lodo ou esterco, e menores que em sedimentos próximos de emissários de esgoto da Baía de Davis na Antártica (máximo de  $13,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Em relação à variação temporal, cop apresentou as maiores concentrações nas amostras coletadas em março de 2012, e as menores na coleta do verão de 2015/2016, demonstrando diminuição gradativa da contaminação ao longo dos anos. Já a razão cop/epi confirmou que nos pontos distantes da EACF, a ocorrência de valores aumentados de esteróis fecais pode ser associada a origem biogênica. Portanto, o monitoramento do local foi fundamental para delimitar as áreas impactadas e indica que a qualidade ambiental do ambiente de entorno melhorou com o decorrer dos anos, apesar dos valores de cop aumentados pelo vazamento de esgoto em decorrência do incêndio de 2012.

**Palavras-Chave:** Esteróis fecais. Antártica. Contaminação orgânica.



## ABSTRACT

Antarctica is one of the most remote environments on Earth; even so, it has been historically explored for several decades. The seals and whales hunting (later banned by the Antarctica Treaty), tourism and the establishment of research stations can cause several impacts in this region, mainly associated with air, soil and water pollution and the introduction of exotic species, as soon as the potential risk of shipwrecks and fires. The Comandante Ferraz Antarctic Station (EACF), managed by Brazil, is placed in Martel Inlet and was destroyed by a large fire in February 2012, resulting in the dismantling of part of two main buildings, promoting the inorganic and organic contamination of the surrounding soil. With the fire, part of the EACF sewage treatment plant facilities and their associated pipelines were destroyed, resulting in effluent leaking into the soil around the EACF. The detection of sewage input in the soil can be done by the analyses of geochemical markers, as sterols, being coprostanol (cop) and epicoprostanol (epi) considered the main important indicators. These sterols are present in the feces of higher mammals, has low water solubility and high resistance to degradation. Thus, this study evaluated the input of sewage into soils sampled in the surroundings of the EACF after the fire occurred in 2012, and subsequent years. The study was based on the analyses of faecal sterols, in order to assess the soil contamination (or the absence of) over the last years after the fire. The concentrations of cop and epi were obtained by Soxhlet extraction of dried soil samples followed of purification and fractionation by adsorption liquid chromatography. Identification and quantification of the compounds were performed by a gas chromatograph coupled to a flame ionization detector. In this study, cop concentrations ranged from < limit of detection (LD = 0.01  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) to 2.72  $\mu\text{g g}^{-1}$  at sites close to the EACF and from < LD to 0.27  $\mu\text{g g}^{-1}$  at distant sites (> 500 m far). The mean coprostanol levels around the EACF was 0.28 (+ 0.58)  $\mu\text{g g}^{-1}$  and in the distant sites was 0.04 ( $\pm$  0.07)  $\mu\text{g g}^{-1}$ . The cop values were higher than that found in agricultural soils from Cremona and Naples, Italy (maximum 0,30  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) treated with sludge or manure; and smaller than that found in sediments near the sewage outfalls from Davis Bay in Antarctica (maximum 13,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Regarding the temporal variation, cop had the highest concentrations in the samples collected in March 2012, and the lowest in the summer 2015/2016 campaign, demonstrating a gradual decrease in contamination over the years. The cop/epi ratio confirmed that, the occurrence of increased values of fecal sterols at points distant from the EACF can be associated with a biogenic origin. Thus, monitoring this site was essential to delimit the impacted areas and indicates that the environmental quality of the surrounding environment has improved over the years, despite the increased cop values by the sewage leakage due to the 2012 fire.

**Key words:** Fecal sterols. Antarctica. Organic contamination.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>11</b> |
| 1.1 OBJETIVOS .....  | 13        |
| 1.1.1 Objetivo geral .....   | 13        |
| 1.1.2 Objetivos específicos.....   | 13        |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>14</b> |
| 2.1 IMPACTOS ANTRÓPICOS NA ANTÁRTICA.....                                    | 14        |
| 2.1.1 Turismo .....  | 14        |
| 2.1.2 Estações de pesquisa .....   | 15        |
| 2.2 ESGOTO SANITÁRIO.....  | 16        |
| 2.2.1 Tratamento de esgoto sanitário.....                                    | 17        |
| 2.3 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS.....                                    | 18        |
| 2.3.1 Esteróis como indicadores químicos do aporte de esgoto .....           | 18        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>21</b> |
| 3.1 ÁREA DE ESTUDO.....  | 21        |
| 3.2 COLETA DE AMOSTRAS .....   | 22        |
| 3.3 DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS .....                  | 23        |
| 3.3.1 Materiais e soluções padrão.....                                       | 23        |
| 3.3.2 Determinação dos esteróis.....   | 24        |
| 3.3.2.1 Extração .....   | 24        |
| 3.3.2.2 Purificação e fracionamento .....                                    | 24        |
| 3.3.2.3 Derivação .....  | 24        |
| 3.3.2.4 Análise por cromatografia gasosa e identificação dos compostos ..... | 25        |
| 3.3.3 Controle de qualidade e limite de detecção.....                        | 25        |
| 3.4 ANÁLISE DOS DADOS.....   | 26        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                                       | <b>27</b> |
| 4.1 CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS FECALIS.....                                   | 27        |
| 4.2 DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL DOS ESTERÓIS FECALIS.....               | 28        |
| 4.3 CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO .....  | 32        |
| <b>5 CONCLUSÃO</b> .....   | <b>37</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>38</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A Antártica é um dos lugares mais remotos do Planeta Terra, com seu território cercado pelo Oceano Antártico sob influência da Corrente Circumpolar Antártica (CCA), que age como uma ‘barreira’, evitando a passagem de correntes quentes e, conseqüentemente, mantendo as temperaturas baixas neste continente. De acordo com Aronson et al. (2011) apesar de haver massas oceânicas que atravessam a CCA, essa acaba isolando a fauna local ocasionando um alto índice de endemismo. Mesmo sendo uma região tão remota que apresenta tantas particularidades, a Antártica vem sendo explorada e ocupada há muitos anos.

Em 1900, devido o interesse pela caça de focas e baleias, a Antártica começou a ser visitada por um número crescente de pessoas (BARGAGLI, 2008). Mais tarde, com a proibição da caça de baleias e focas pelo Tratado da Antártica, o turismo foi ganhando espaço. Estas atividades causam impactos diversos como a poluição do ar, do solo e da água, introdução de espécies exóticas trazidas nos cascos dos navios ou nas águas de lastro, além do risco de naufrágios e incêndios (ARONSON et al., 2011).

No final da década de 1950, várias estações de pesquisa foram construídas na Antártica, causando perturbação ambiental no entorno dessas edificações e levando a geração crônica de resíduos. Até 1980, os resíduos gerados pelas estações de pesquisa eram despejados localmente sem nenhum tipo de tratamento. Porém em 1998, o Protocolo de Madri, tornou obrigatória a remoção de todo resíduo da atividade humana da Antártica, além da limpeza de áreas que eram utilizadas como disposição final de resíduos, com exceção do esgoto (ARONSON et al., 2011).

Com o compromisso firmado na assinatura do Protocolo de Madri e a preocupação com os impactos que o esgoto poderia causar sobre o ambiente, as estações de pesquisa dos países signatários do Tratado da Antártica (1961) passaram a implantar sistemas de tratamento de resíduos. Segundo Gröndahl; Sidenmark; Thomsen (2009) o sistema adotado por essas estações varia desde o tratamento biológico até o tratamento secundário, ou simplesmente fossa séptica. No caso da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), pertencente ao Brasil, o tratamento utilizado até o começo dos anos 2010 agregava funcionalidades contempladas em estações de tratamento de nível primário e secundário (GRÖNDAHL; SIDENMARK; THOMSEN, 2009).

O lançamento de esgoto no solo sem nenhum tratamento prévio pode causar sua contaminação através da introdução de compostos orgânicos, sendo de extrema importância sua detecção, através de marcadores orgânicos geoquímicos de contaminação fecal. Os principais compostos empregados como marcadores geoquímicos para esta finalidade correspondem aos lipídeos da classe dos esteróis, sendo o coprostanol e os 5 $\beta$ -estanois os mais utilizados (BERGEN et al., 1997; PUGLISI et al., 2003; PROST et al., 2017).

No dia 25 de fevereiro de 2012, a EACF foi destruída por um incêndio de grandes proporções, ocasionando o desmantelamento de grande parte das instalações, além da contaminação do solo no entorno da estação por substâncias orgânicas e inorgânicas. Colabuono et al. (2015) detectaram concentrações de hexaclorobenzeno (HCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) acima daquelas verificadas em estudos anteriores em musgos coletados no local, após o incêndio. Além disso, os efluentes gerados pela estação, acumulados em tubulações e no sistema de tratamento de esgoto acabaram vazando e ocasionando a contaminação do solo no entorno da EACF.

De acordo com o Tratado da Antártica, todas as atividades realizadas neste continente devem ser planejadas e executadas com o mínimo possível de interferência na dinâmica natural local, e sendo realizado o monitoramento dos principais parâmetros físicos, químicos e biológicos referente a qualidade do meio ambiente, a fim de prevenir qualquer efeito negativo futuro (ARONSON et al., 2011).

Desta maneira, este estudo busca contribuir com informações sobre possível contaminação orgânica e alteração das condições ambientais do entorno da EACF, auxiliando no monitoramento das atividades humanas nesta região em consonância ao estabelecido no Protocolo ao Tratado Antártico sobre Proteção ao Meio Ambiente (1998).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a introdução de esgoto resultante do incêndio da Estação Antártica Comandante Ferraz ocorrido em 2012, em solos do entorno e outros locais da Península Keller, Ilha Rei George, através da determinação de marcadores geoquímicos, permitindo estudar a evolução do estado de contaminação (ou a ausência de) ao longo dos últimos anos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Planilhar e organizar dados de esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol) obtidos através da análise química de amostras de solo coletadas na Península Keller entre março de 2012 e fevereiro de 2016;
- Avaliar o nível de contaminação do solo por esgoto, usando como base as concentrações de esteróis fecais e razões diagnósticas obtidas para o entorno da EACF e em locais distantes, comparando com os índices e níveis verificados em solos e sedimentos marinhos contaminados por esgoto, disponíveis na literatura;
- Avaliar a evolução do nível de contaminação do solo por esgoto, realizando uma análise temporal comparativa referente aos dados do período de 2012 até 2016;
- Discutir os impactos que a introdução acidental de esgoto pode causar ao ambiente terrestre antártico desta região, que se encontra sob influência humana.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 IMPACTOS ANTRÓPICOS NA ANTÁRTICA

A Antártica é um dos lugares mais preservados do planeta, devido às suas características climáticas e geográficas. Seu ecossistema é extremamente frágil às mudanças provocadas pelo homem e é altamente vulnerável aos impactos das atividades humanas devido a sua localização remota e condições meteorológicas particulares (MARTINS et al., 2014).

Por muito tempo, sua localização e a distância física dos demais continentes desencorajou a exploração da região. Entretanto, a partir do início dos anos 1900, um número crescente de pessoas foi atraído para a Antártica e para o Oceano Antártico visando a caça da baleia, focas e atividades de exploração (BARGAGLI, 2008). Na década de 1980, o krill Antártico (*Euphausia superba*), era um dos recursos mais explorados pelas multinacionais da pesca de arrasto (CRUZ et al., 2018), e sua captura alcançava 500.000 toneladas (WATKINDS et al., 2016).

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de pesquisa científica e do turismo, houve um aumento significativo no fluxo de pessoas que passaram a transitar na área (AROSON, 2011), e, conseqüentemente, um aumento das atividades humanas sobre este ecossistema.

Porém, não são apenas atividades locais que estão afetando a Antártica. O “buraco” na camada de ozônio e o derretimento das geleiras, em função do aquecimento do planeta e conseqüente amplificação do efeito estufa, são resultados de atividades antrópicas em escala global (BARGAGLI, 2008). Outro grande problema está associado aos poluentes orgânicos persistentes (POPs) que são encontrados em animais antárticos e chegam nessa região principalmente pelo transporte atmosférico de longo alcance (WEBER; GOERKE, 2003).

#### 2.1.1 Turismo

No final dos anos 1950 e começo dos anos 1960, as atividades turísticas na Antártica tiveram seu início de forma modesta, com a chegada de visitantes nas Ilhas Shetlands do Sul, trazidos por navios argentinos e chilenos (ARONSON, 2011).

Nos anos 1980, houve aumento no fluxo de turistas, enquanto nos anos de 1992 e 1993 cerca de 6.500 passageiros desembarcaram na região. Em 2006 e 2007, pelo menos 30.000 turistas entraram na área do Tratado da Antártica (WILLIAMS, 2008). Acredita-se que o aumento de passageiros em embarcações de pequeno e médio porte, como veleiros, e de viajantes em cruzeiros sejam as razões desse salto (KARIMINIA et al., 2013).

Com o crescimento do turismo, novas medidas de segurança precisam ser discutidas, para proteger tanto os visitantes como o ambiente. Porém, apenas a presença humana nesse ecossistema tão frágil pode acarretar diversos impactos.

Para Kriwoken; Rootes (2000) os impactos causados pelo turismo marítimo na Antártica vão desde poluição da água por derramamentos de óleo e lançamento de esgoto pelas embarcações; geração e descarte de resíduos sólidos; introdução de espécies exóticas até poluição sonora e atmosférica pelos navios e botes de apoio. Já os impactos causados pelas atividades terrestres incluem perturbação da fauna local, poluição do solo, interrupção das atividades das estações de pesquisa científica, entre outros.

### 2.1.2 Estações de pesquisa

Há mais de 100 anos, as expedições lideradas por Roald Amundsen e Robert Scott iniciavam a exploração da porção continental da Antártica (BLANCHETTE; HELD; FARRELL, 2002). Como legado dessas expedições, a Estação Amundsen-Scott, que pertence ao Estados Unidos, foi construída em 1956.

Com a declaração do Ano Geofísico Internacional (1958-1959), iniciou-se o desenvolvimento da pesquisa na Antártica, sendo que desde esta época, cerca de 55 estações foram ocupadas por mais de 5.000 pessoas (BARGAGLI, 2008). De acordo com Aronson et al. (2011), muitas das antigas estações de pesquisa foram reconstruídas e passaram a ser ocupadas permanentemente.

Com o fortalecimento da atividade científica, ocorreu um aumento na pressão gerada pela presença humana na Antártica sobre este ecossistema. Até os anos 1980-1990, os resíduos da maioria das estações de pesquisa eram simplesmente despejados em aterros convenientemente localizados perto das estações, ou alternativamente, dispostos no mar ou queimados ao ar livre (BARGAGLI, 2008).

Apesar do Tratado de Proteção Ambiental do Protocolo de Madri (1998) tornar obrigatória a remoção dos resíduos gerados pelas estações, excluiu-se a obrigatoriedade de se remover o esgoto. Assim Gröndahl; Sidenmark; Thomsen (2009) constataram que 37 % das estações permanentes e 69 % das estações temporárias, não tinham qualquer tipo de tratamento de efluentes e mesmo as que possuíam algum tipo de tratamento, o método empregado poderia não ser eficiente, liberando nutrientes, contaminantes orgânicos e inorgânicos e micro-organismos no ambiente antártico.

Cabe ressaltar que são diversos os impactos gerados pelo lançamento de esgoto sem tratamento prévio no ambiente marinho. Aronson et al. (2011) cita alguns, como a redução dos níveis de oxigênio dissolvido, interferência na teia trófica e lançamento de produtos químicos sintéticos.

## 2.2 ESGOTO SANITÁRIO

De acordo com a Norma Brasileira NBR 9.684/1986 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), o esgoto doméstico é o despejo líquido que resulta da utilização da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas. É constituído de matéria inorgânica, matéria orgânica morta e micro-organismos. Os principais constituintes orgânicos são carboidratos, compostos orgânicos voláteis, fenóis, gorduras e proteínas, entre outros. Já os constituintes inorgânicos são hidróxidos, cloretos, sulfato, espécies iônicas do nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, entre outros. Os constituintes biológicos mais comuns são: vírus, bactérias heterotróficas, helmintos e arqueas (METCALF; EDDY, 2015).

O esgoto provém das diversas variedades do uso da água, tais como as de uso residencial, comercial, industrial, utilidades públicas, agrícolas, de superfície, de infiltração, pluviais, e outros efluentes sanitários (CHAGAS, 2000).

O esgoto produzido geralmente é lançado em rios, lagos, oceano e até mesmo no solo. Porém, o lançamento do esgoto sem nenhum tratamento prévio pode causar diversas alterações no ambiente aquático, como a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido, aumento de turbidez, alterações no pH e aumento dos níveis de nitrogênio e fósforo presentes no ambiente (FROEHNER; MARTINS, 2008).



Na Antártica, o esgoto gerado pelas estações de pesquisa é proveniente principalmente de banheiros, cozinha, lavanderia, laboratórios, enfermaria e oficinas.

De acordo com Gröndahl; Sidenmark; Thomsen (2009) a maioria das estações de pesquisa da Antártica lançavam esgoto sem tratamento no ambiente marinho. O lançamento sem tratamento pode causar, segundo Smith; Riddle (2008), a introdução de patógenos prejudiciais à fauna local, entre outros problemas ambientais.

### 2.2.1 Tratamento de esgoto sanitário

Uma alternativa para diminuir os impactos causados pelo lançamento de esgoto é o uso de estações de tratamento de esgoto, que tem como finalidade utilizar processos físicos, químicos e biológicos, para remover os contaminantes presentes no esgoto, devolvendo ao ambiente um efluente em conformidade com a legislação ambiental (UCKER et al., 2014). O sistema de tratamento de esgoto sanitário compreende, conforme a eficiência esperada e o tipo de material a ser removido, as seguintes etapas:

- Tratamento preliminar: consiste na remoção dos sólidos suspensos grosseiros e sólidos suspensos fixos. A retirada dos sólidos grosseiros é feita por meio de grades de barras seguidas por desarenadores, caixas de retenção de gorduras e peneiras (MENDONÇA; MENDONÇA, 2017);
- Tratamento primário: consiste na remoção dos sólidos sedimentáveis e de parte da matéria orgânica. A retirada ocorre através do processo de sedimentação ou flotação (MENDONÇA; MENDONÇA, 2017);
- Tratamento secundário: consiste na remoção da matéria orgânica biodegradável, sólidos suspensos e nutrientes. A desinfecção é incluída nessa etapa do tratamento convencional (METCALF, EDDY; 2015). A remoção de matéria orgânica acontece através de lagoas de estabilização, lagoas aeradas, sistemas rotativos e reatores anaeróbios;
- Tratamento terciário: visa retirar o material solúvel não removido nas etapas anteriores, como nutrientes, elementos metálicos e compostos orgânicos persistentes (DEZOTTI, 2008). Nessa etapa utiliza-se osmose reversa, oxidação química, filtros de carvão ativo entre outros.

Na Antártica, conforme o Protocolo Ambiental do Tratado da Antártica, o esgoto gerado pelas estações de pesquisa com até 30 ocupantes pode ser lançado ao mar sem nenhum tipo de tratamento e, acima disso, deve receber pelo menos tratamento primário (HUGHES, 2004).

De acordo com pesquisa de Gröndahl; Sidenmark; Thomsen (2009) dos 22 países que têm estações de pesquisa ativas na Antártica, cerca de 63 % das estações permanentes e 31 % daquelas que operam exclusivamente no verão austral afirmam possuir algum tipo de tratamento de esgoto. Por exemplo, a Estação Científica Rothera (Reino Unido) estabelecida de forma permanente na Baía Marguerite, possui uma estação de tratamento de efluentes com filtro biológico aerado submerso e o seu lodo gerado é desidratado e enviado para o Reino Unido (HUGHES, 2004).

Em 1996, o sistema de tratamento de esgoto da EACF foi instalado, e era constituído de etapas que incluíam os tratamentos primário e secundário (RODRIGUEZ, 2008). Posteriormente, o sistema passou por melhorias com objetivo de elevar sua eficiência, sendo adicionado um sistema de tratamento com desinfecção (GRÖNDAHL; SIDENMARK; THOMSEN, 2009).

## 2.3 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Segundo Takada e Eganhouse (1998), marcadores geoquímicos são compostos orgânicos que apresentam especificidade em relação a uma fonte e elevada estabilidade química; portanto, não sofrem alterações em uma determinada escala de tempo, ou seja, mantem as características estruturais que permitem reconhecer sua origem.

Esses compostos possuem propriedades químicas que possibilitam um longo período de permanência no meio ambiente. Segundo Wisnieski; Ceschim; Martins (2016), alguns dos principais marcadores químicos empregados em estudos geoquímicos são os esteróis, *n*-alcanos, ácidos graxos, *n*-alcanóis e alquenonas.

### 2.3.1 Esteróis como indicadores químicos do aporte de esgoto

Os esteróis pertencem a uma classe de lipídeos, presentes em todos os organismos vivos, contendo uma cadeia carbônica de 17 a 29 átomos de carbono, podendo apresentar grupos alquilados como ramificações (LOURENÇO, 2003).

Os esteróis são caracterizados pela presença do grupo hidroxila ligado no átomo de carbono da posição 3, podendo apresentar propriedades químicas parecidas com a dos álcoois (MARTINS, 2001). São estruturalmente estáveis e, portanto, são marcadores de mudanças ambientais no tempo geológico. Também possuem especificidades estruturais, como posições de insaturações e padrões de alquilação de cadeia lateral, que são restritos a alguns grupos de organismos (VOLKMAN, 1986).

De acordo com Lourenço (2003), devido à sua baixa solubilidade em água, esses compostos tendem a associar-se ao material particulado e podem se concentrar nos resíduos sólidos presentes no esgoto.

Segundo Venkatesan; Kaplan (1990) e Martins et al. (2008), os esteróis dinosterol, colesterol, colestanol, campesterol, sitosterol e sitostanol são comuns em amostras ambientais não contaminadas por esgoto. Com exceção do dinosterol, os demais e também coprostanol e epicoprostanol, estão presentes em amostras ambientais sujeitas ao aporte de esgoto.

Segundo Bartlett (1987), o coprostanol é um esterol fecal presente nas fezes dos mamíferos superiores, considerado um indicador específico de poluição fecal. Como apresenta uma notável resistência à degradação anaeróbica, está presente no lodo digerido ao final do processo de tratamento de esgoto (NGUYEN; BRUCHET; ARPINO, 1995). Sua utilização, como indicador, tem como vantagem a resistência à alteração microbiana e sua longa permanência no ambiente na forma intacta, sendo maior que das bactérias patogênicas, o que permite avaliar a contaminação por esgoto em uma escala de tempo mais longa (SHERWIN et al., 1993).

Para McCalley; Cooke; Nickless (1981), o epicoprostanol difere do coprostanol apenas na orientação espacial do grupo hidroxila ligado ao átomo de carbono da posição 3. Apesar de já ter sido encontrado em altas porcentagens em alguns mamíferos marinhos, como baleias, o epicoprostanol não está presente de forma significativa nas fezes humanas (SHERWIN et al., 1993). Segundo estes mesmos autores, o epicoprostanol pode surgir no processo de digestão do lodo e a presença de traços de epicoprostanol somente pode ser associada a contaminação fecal quando o coprostanol estiver presente.

O colesterol também está presente nas fezes de animais superiores. No intestino uma parcela do colesterol a ser excretado pode ser convertido em colestanol e coprostanol pela microflora intestinal, que promove a hidrogenação através da

quebra da insaturação entre os átomos de carbono das posições 5 e 6 da molécula de colesterol (GRIMALT et al., 1990).

De acordo com Puglisi et al. (2003), para detecção da poluição de material fecal em solos, utiliza-se como ferramenta confiável a concentração de esteróis como coprostanol e 5 $\beta$ -estanóis. Esses esteróis apresentam uma baixa solubilidade em água e são facilmente adsorvidas às partículas orgânicas do solo e, como consequência, não lixiviam com facilidade (PROST et al., 2017).

Desse modo, o coprostanol é um marcador molecular ideal para verificar a presença de fezes humanas no solo, pois ele apresenta alta especificidade ao material fecal humano e resiste a longos períodos de tempo (BETHELL et al., 1994).

Apesar da importância dos esteróis como marcadores moleculares químicos de identificação de contaminação fecal, ainda não existem muitos trabalhos sobre esses em solos antárticos na literatura, sendo utilizado para comparação trabalhos em sedimentos antárticos como de (MONTONE et al., 2010; MARTINS et al., 2002; 2012; 2014).

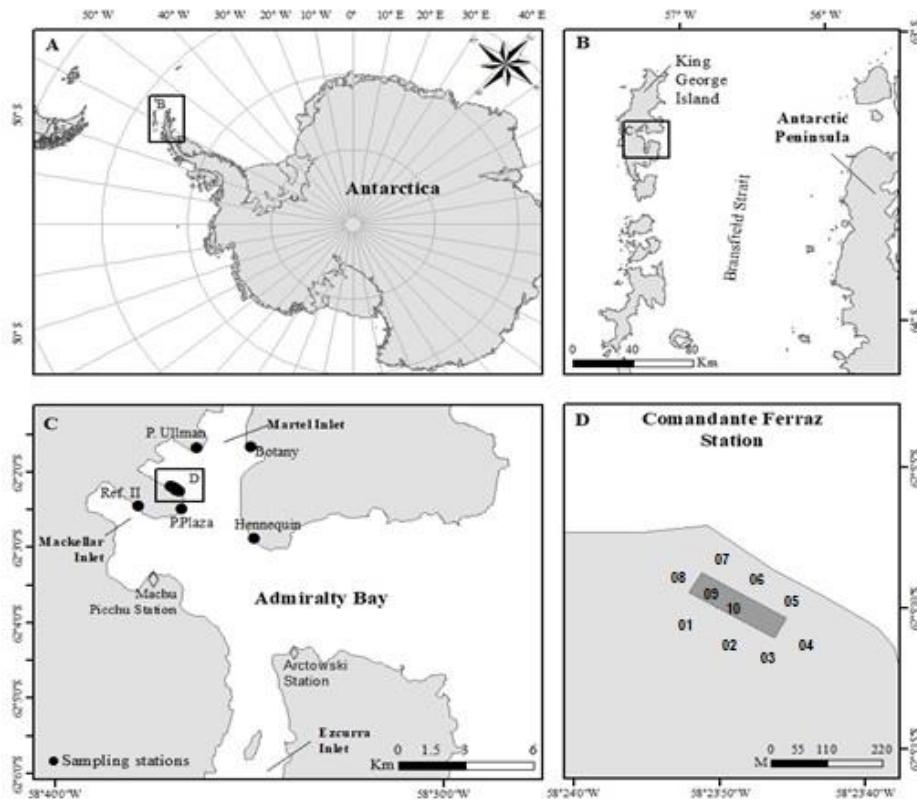
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

A Baía do Almirantado, está localizada na Ilha Rei George e possui três grandes enseadas: Martel, Mackellar e Ezcurra, e cada uma delas abriga uma estação de pesquisa. Na Enseada Mackellar situa-se a estação peruana Machu Picchu e na Enseada Ezcurra a estação polonesa Henryk Arctowski.

A Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), que pertence ao Brasil, está localizada na Península Keller, Enseada Martel (Figura 1). Foi inaugurada em 1984 e inicialmente era composta de alojamentos, banheiros, cozinha, lavanderia, laboratórios e alguns contêineres com material de pesquisa. A ocupação na estação variava conforme a época do ano abrigando em torno de 40 a 60 pessoas no verão e 12 a 16 pessoas no inverno (RODRIGUEZ, 2008).

FIGURA 1 – MAPA A: ANTÁRTICA, MAPA B: ILHA REI GEORGE; MAPA C: PONTOS DISTANTES DO EACF NA BAÍA DE ALMIRANTANDO; MAPA D: PONTOS DO ENTORNO DA EACF, PENINSULA KELLER.



FONTE: A autora (2021).

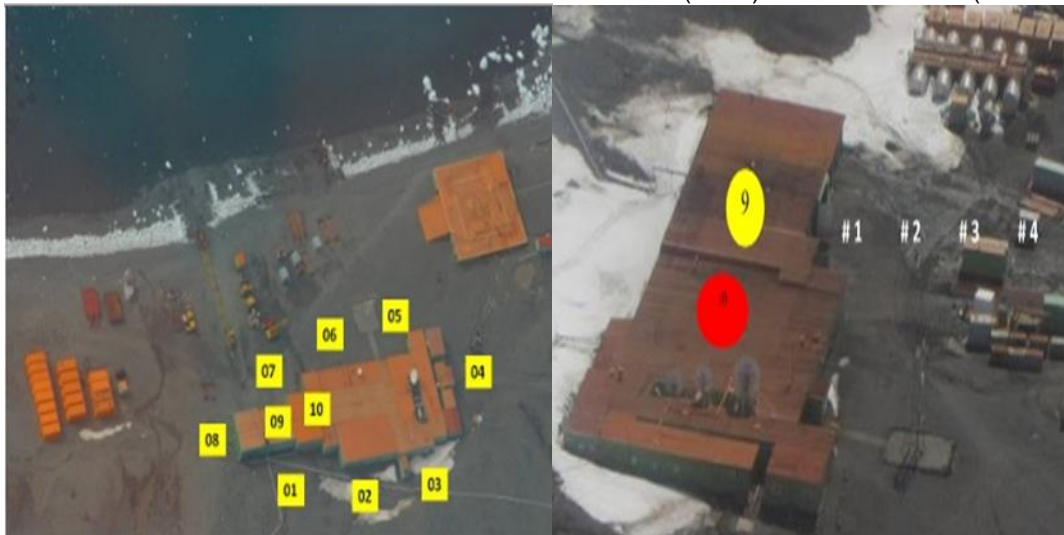
Até 2012, o abastecimento de água era efetuado a partir da captação de água doce nos dois lagos de degelo, ainda existentes na área da EACF, e identificados como lagos Norte e Sul (RODRIGUEZ, 2008). A energia elétrica era provida através de geradores de óleo diesel; os resíduos orgânicos gerados na EACF eram incinerados e os demais resíduos, encaminhados para o Brasil.

O sistema de tratamento de efluentes da EACF instalado em 1996 era composto por quatro fossas sépticas, dois filtros anaeróbios, duas caixas de gordura, duas caixas interceptoras e o efluente (águas 'cinzas') era encaminhado através de tubulações até a linha de baixa-mar (RODRIGUEZ, 2008). De acordo com Gröndahl et al. (2009), um sistema de tratamento convencional do tipo biológico com desinfecção foi instalado em 2008, mas totalmente destruído devido o incêndio que ocorreu em 2012.

### 3.2 COLETA DE AMOSTRAS

As coletas foram realizadas entre o período de 2012 até 2016, consistindo em amostras de 100 g de solo por ponto amostral. Foram selecionados 24 pontos distribuídos em todo o entorno da antiga EACF (Figura 2) e locais mais distantes, localizados a mais de 500 m de distância da estação brasileira (Figura 1).

FIGURA 2 - PONTOS DE COLETA NA ÁREA DA ANTIGA EACF (1 -10) E GERADORES (#1 A #4).



FONTE: Montone (2012).

As amostras de solo foram coletadas com uma colher de metal descontaminada e alocadas em recipientes de alumínio, sendo posteriormente congeladas. As amostras de solo foram secas em estufa a 50 °C por 3 dias, maceradas e homogeneizadas através de um almofariz e um pistilo, sendo armazenadas em frascos de vidro limpos, e mantidos à temperatura ambiente até a realização da determinação dos marcadores geoquímicos.

As amostragens ocorreram em diferentes campanhas, a citar: (i) março/2012 (verão 2012); (ii) dezembro/2012 e fevereiro/2013 (verão 2012/2013); (iii) dezembro/2013 e fevereiro/2014 (verão 2013/2014); (iv) dezembro/2014 e fevereiro/2015 (verão 2014/2015) e, (v) dezembro/2015, janeiro/2016 e fevereiro/2016 (verão 2015/2016)

### 3.3 DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

#### 3.3.1 Materiais e soluções padrão

Todas as vidrarias utilizadas nas etapas laboratoriais foram previamente submetidas a um processo de limpeza, sendo mergulhadas numa solução de Extran® alcalino por pelo menos 12 horas; na sequência, foram lavadas com água corrente e secas em uma estufa a 150 °C e posteriormente, aquecidas em forno mufla a 400°C por 4 horas.

Já os materiais volumétricos, estes foram secos a temperatura ambiente e lavados com solvente (*n*-hexano) antes de serem utilizados, a fim de diminuir a possibilidade de contaminação orgânica.

Para a preparação das colunas de purificação, os adsorventes alumina e a sílica foram aquecidos em forno mufla a 400 °C por 4 horas e armazenados em dessecador para não absorver umidade.

As soluções padrão utilizadas foram o 5 $\alpha$ -colestano (padrão interno cromatográfico) e o 5 $\alpha$ -androstanol (padrão subrogado), e como reagente de derivação, utilizou-se o BSTFA (N-O-Bis (trimetilsilil) trifluoracetamida; C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>NOSi<sub>2</sub>).

### 3.3.2 Determinação dos esteróis

A determinação dos esteróis nas amostras de solo, foi realizada no Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM) do Instituto Oceanográfico da USP em parceria com o Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do Centro de Estudos do Mar da UFPR.

Para a etapa de determinação dos compostos orgânicos, foi utilizado o método analítico adaptado de Wisnieski, Ceschim e Martins (2016) que consiste nas fases de: (i) extração, (ii) fracionamento e purificação, (iii) derivação e (iv) cromatografia gasosa.

#### 3.3.2.1 Extração

As amostras de solo foram extraídas em sistema Soxhlet utilizando 80 mL de *n*-hexano/DCM (1:1), partindo de cerca de 10 g de solo seco, adicionando o padrão 5 $\alpha$ -androstanol e fios de cobre. Após 8 horas de extração, as amostras foram concentradas em evaporador rotativo à vácuo até aproximadamente 2 mL, sendo encaminhadas para a fase de purificação e fracionamento.

#### 3.3.2.2 Purificação e fracionamento

Para isolar os esteróis de interesse, ocorreu a passagem do extrato por uma coluna de vidro preenchida com 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina desativadas a 5% com água isenta de compostos orgânicos. Três frações orgânicas foram obtidas, sendo que aquela que continha os compostos de interesse (fração 3 ou polar), foi obtida a partir da eluição com 20 mL de uma mistura DCM/metanol (1:1).

#### 3.3.2.3 Derivação

O extrato obtido da fração polar foi evaporado até a secagem total; em seguida passou por um processo de derivação onde foi adicionado 40  $\mu$ L do reagente N,O-Bis (trimetil-silil-triflúor-acetamida/trimetil-cloro-silano) ao resíduo seco, e deixado em banho maria a temperatura de aproximadamente 70 °C por 90 minutos. Após o término do período, o excesso de reagente foi evaporado com N<sub>2</sub> e o resíduo restante foi ressuscitado com *n*-hexano, transferido para as ampolas de vidro, sendo adicionado o padrão 5 $\alpha$ -colestano e ajustado o volume final com *n*-hexano até 0,5 mL.



### 3.3.2.4 Análise por cromatografia gasosa e identificação dos compostos

Após a derivação, foi injetado 1  $\mu\text{L}$  do extrato obtido em um cromatógrafo a gás Agilent (modelo 6890), equipado a um detector de ionização em chama (CG-DIC), sendo utilizado como gás de arraste o  $\text{H}_2$ . A coluna cromatográfica usada foi a HP-5 Agilent 19091J-413, de 50 m (comprimento) x 0,32 mm (diâmetro interno) x 0,17  $\mu\text{m}$  (espessura do filme), e as temperaturas do injetor e detector foram 300 e 325  $^\circ\text{C}$ , respectivamente.

A temperatura do forno foi programada inicialmente em 40  $^\circ\text{C}$  aumentando para 60  $^\circ\text{C}$  a uma taxa de 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$ , seguindo para 290  $^\circ\text{C}$  a uma taxa de 5  $^\circ\text{C min}^{-1}$ , mantendo-se por 5 minutos nesta temperatura e, finalmente, para 300  $^\circ\text{C}$  a 5  $^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanecendo nessa temperatura por 11 minutos. O fluxo dos gases do detector foi de 30  $\text{mL min}^{-1}$  para o  $\text{H}_2$ , 30  $\text{mL min}^{-1}$  para  $\text{N}_2$  e de 350  $\text{mL min}^{-1}$  para o ar sintético.

A quantificação foi realizada através da construção de uma curva analítica dos compostos de interesse, obtida através da injeção de soluções de padrões externos (esteróis fecais) em diferentes concentrações (0,25 até 15  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ) e a integração dos picos foi realizada pelo *Software ChemStation 3365*, da Agilent Technologies. Para identificação dos analitos, o tempo de retenção dos compostos da amostra analisada foram comparados aos padrões externos utilizados, sendo identificados quando o tempo de retenção coincidia.

### 3.3.3 Controle de qualidade e limite de detecção

O branco de uma amostra consiste na realização de uma análise nas mesmas condições experimentais empregadas na análise da amostra de solo, porém sem os constituintes de interesse, com objetivo de averiguar as possíveis interferências durante todo o processo laboratorial (VOGEL, 2002). Para cada grupo de amostras extraídas, foi utilizado um branco de laboratório, que consistiu em 20 g de sulfato de sódio, analisado do mesmo modo que as demais amostras. Nenhum interferente foi detectado nos tempos de retenção dos analitos estudados.

Já o limite de detecção (LD), indica qual é mínima concentração identificada através do método empregado para os analitos de interesse (CASSIANO et al., 2009). Neste estudo, o LD adotado foi de 0,01  $\mu\text{g g}^{-1}$ , calculado a partir da mínima

concentração de analito detectada no CG-DIC ( $0,10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ ), o volume final ( $1000 \text{ } \mu\text{L}$ ) e a massa de solo extraída ( $10 \text{ g}$ ).

### 3.4 ANÁLISE DOS DADOS

O teste de significância não-paramétrico de Mann-Whitney foi aplicado para identificar se havia diferenças de concentração de coprostanol e epicoprostanol entre os pontos do entorno da EACF (local do incêndio) e distantes da estação brasileira. De acordo com Rivas-Ruiz et al. (2013), o teste de Mann-Whitney busca testar se as medianas são iguais ou diferentes entre si e optou-se por este teste devido à ausência de distribuição normal dos dados.

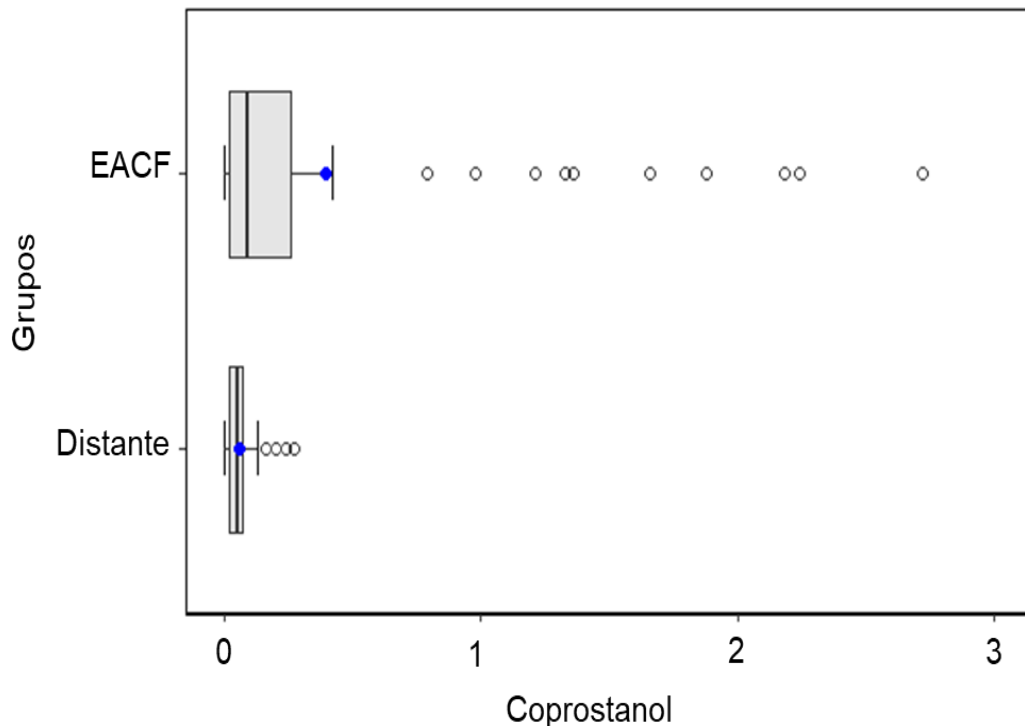
As análises estatísticas e gráficos foram realizadas através dos pacotes estatísticos "rstatix" (versão 1.0.3) e "ggplot2" (versão 3.3.3), no ambiente de programação RStudio (versão 1.3.1093).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS FECAIS

As concentrações de coprostanol nas amostras analisadas variaram de < LD a 2,72  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto a média foi de 0,23 ( $\pm 0,51$ ) e mediana igual a 0,05  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Em locais próximos da EACF, as concentrações de coprostanol variaram de < LD a 2,72  $\mu\text{g g}^{-1}$  e nos locais distantes, variaram de < LD a 0,27  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A média do coprostanol no entorno da EACF foi de 0,28 ( $\pm 0,58$ )  $\mu\text{g g}^{-1}$  e nos pontos distantes foi de 0,04 ( $\pm 0,07$ )  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 3). A mediana também foi maior nos pontos do entorno da EACF que nos pontos distantes, sendo igual a 0,07 e 0,02  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (Figura 3).

FIGURA 3 – BOXPLOT DA CONCENTRAÇÃO DE COPROSTANOL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) NA ÁREA DA EACF E EM LOCAIS DISTANTES. PONTO AZUL SINALIZA A MÉDIA DO CONJUNTO DE DADOS

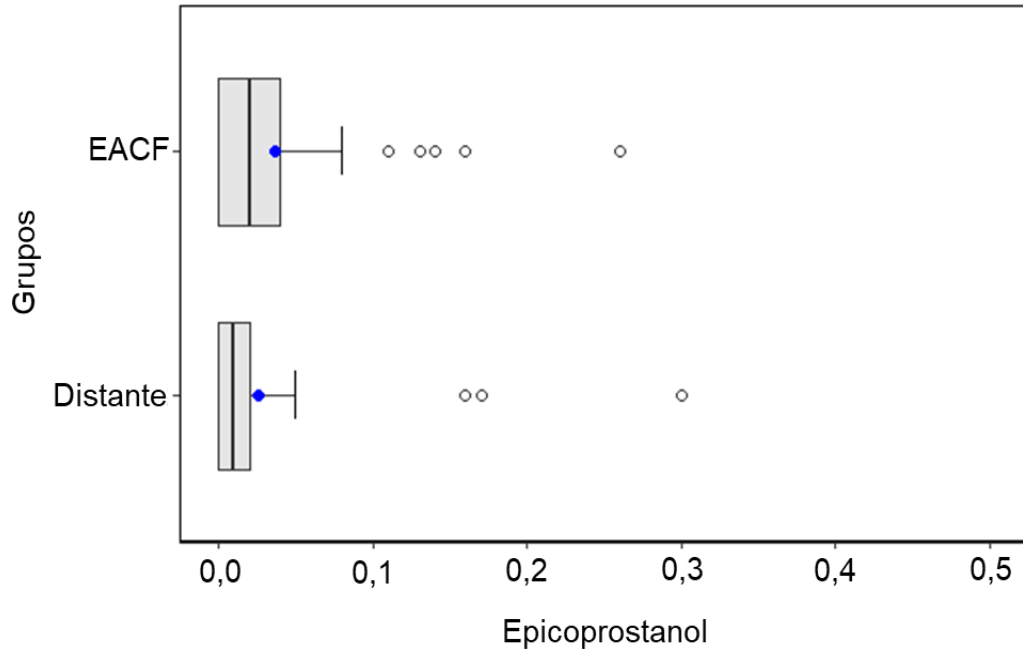


FONTE: A autora (2021).

Em geral, as concentrações de epicoprostanol variaram de < LD a 0,30  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com valor médio de 0,03 ( $\pm 0,05$ ) e mediana igual a 0,01  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Em locais próximos da EACF, as concentrações de epicoprostanol variaram de < LD a 0,26  $\mu\text{g g}^{-1}$  e nos locais distantes, foram desde < LD a 0,30  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A média da concentração de epicoprostanol no entorno da EACF foi de 0,03 ( $\pm 0,04$ )  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto nos pontos

distantes, foi de  $0,03 (\pm 0,07) \mu\text{g g}^{-1}$ . O valor da mediana nos pontos do entorno da EACF foi de  $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$  enquanto nos pontos distantes, foi de  $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 4).

FIGURA 4 – BOXPLOT DA CONCENTRAÇÃO DE EPICOPROSTANOL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) NA ÁREA DA EACF E EM LOCAIS DISTANTES. PONTO AZUL SINALIZA A MÉDIA DO CONJUNTO DE DADOS

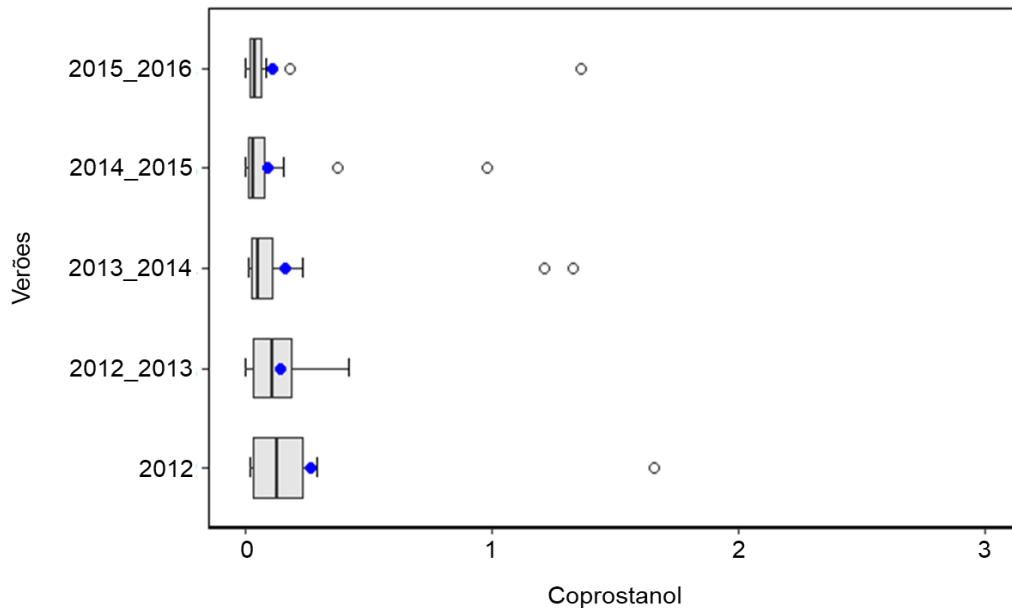


FONTE: A autora (2021).

#### 4.2 DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL DOS ESTERÓIS FECALIS

A distribuição temporal do coprostanol pelos diferentes períodos agrupados de amostragens (verões), é apresentada na Figura 5.

FIGURA 5 – BOXPLOT DA DISTRIBUIÇÃO DE COPROSTANOL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) CONSIDERANDO AS AMOSTRAGENS DE VERÃO ENTRE 2012 E 2016. PONTO AZUL INDICA A MÉDIA DO CONJUNTO DE DADOS



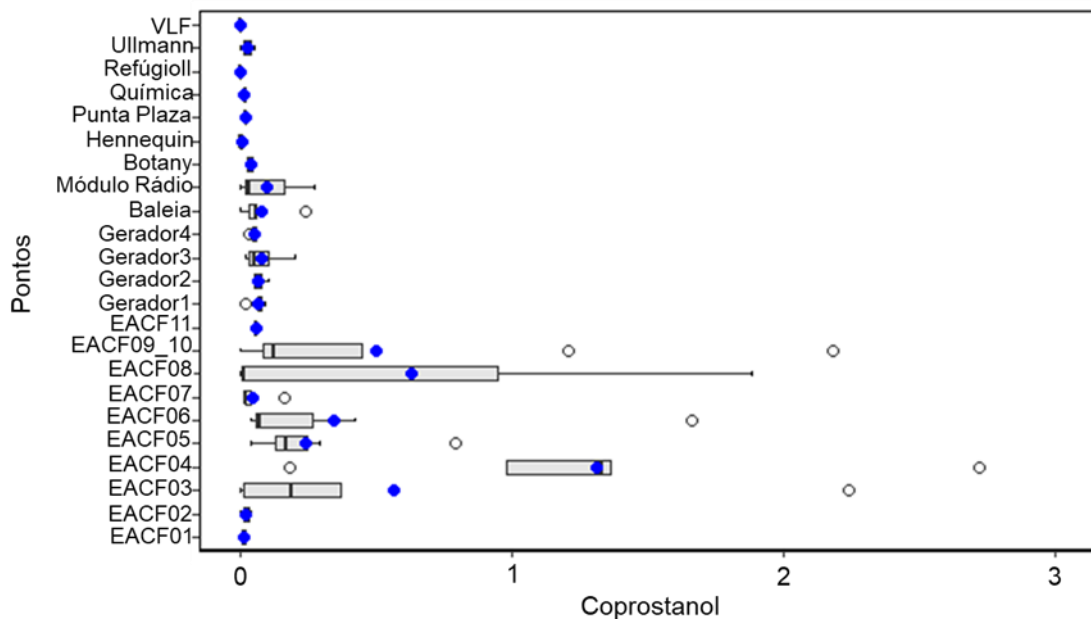
FONTE: A autora (2021).

Em relação a distribuição temporal do coprostanol (Figura 5), houve maiores concentrações nas amostras coletadas na campanha de 2012 (março/2012), realizado no período imediatamente após o incêndio da EACF, quando supostamente teria ocorrido o vazamento do esgoto. Os menores valores encontrados foram referentes as campanhas de 2015/2016 (dezembro/2015, janeiro e fevereiro/2016), demonstrando que houve uma redução gradativa da contaminação desde 2012.

Porém, houve também valores elevados de coprostanol detectados nas campanhas de 2013/2014 (dezembro/2013 e fevereiro/2014), nos pontos EACF4 ( $1,33 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e EACF9 ( $1,21 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Estes níveis podem estar associados a percolação do esgoto para as camadas mais profundas do solo no período após o incêndio e que, com a remobilização do solo durante as atividades de limpeza, desmontagem da estação antiga e construção da nova EACF, pode ter trazido estes compostos imobilizados nas camadas mais profundas de volta para a superfície.

A distribuição espacial do coprostanol (Figura 6), mostra que os pontos com maiores valores deste esterol no entorno da EACF foram: EACF 04, EACF 06 e EACF 10. Por estarem no entorno da EACF, as maiores concentrações de coprostanol nestes pontos podem ser associadas ao vazamento de esgoto que ocorreu no incêndio em 2012.

FIGURA 6 – BOXPLOT DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE COPROSTANOL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) CONSIDERANDO OS DIFERENTES PONTOS DE COLETA NAS AMOSTRAGENS REALIZADAS ENTRE 2012 E 2016. PONTO AZUL INDICA A MÉDIA DO CONJUNTO DE DADOS



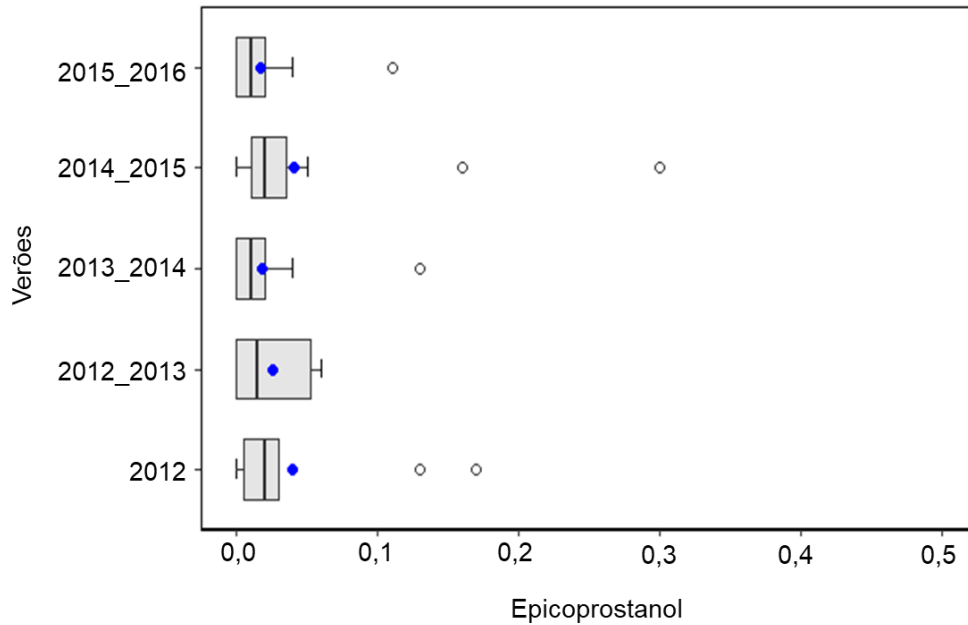
FONTE: A autora (2021).

O ponto EACF 04 se apresenta como o mais contaminado entre todos os demais analisados no entorno da EACF, provavelmente em decorrência de sua proximidade com o antigo sistema de esgoto (Figura 6). Em relação aos locais mais distantes da EACF, o local 'Módulo Rádio' foi o que apresentou os níveis mais elevados de coprostanol (Figura 6). Uma possível contribuição biogênica pode ser atribuída, visto a distância da principal fonte de esgoto conhecida na região (EACF).

A tendência de maiores concentrações na região mais próxima à EACF em relação aos pontos mais distantes foi confirmada pelo teste de Mann-Whitney ( $p = 0,004$ ). Esses resultados indicam que o esgoto proveniente da EACF introduzido devido ao incêndio de 2012 contribuiu efetivamente para elevar os níveis de coprostanol nas áreas próximas a EACF em relação às áreas distantes, onde apenas fontes biogênicas são esperadas.

Em relação a distribuição temporal do epicoprostanol (Figura 7), essa apresentou valores relativamente constantes.

FIGURA 7 - BOXPLOT DA DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL DE EPICOPROSTANOL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) CONSIDERANDO AS AMOSTRAGENS DE VERÃO ENTRE 2012 E 2016. PONTO AZUL INDICA A MÉDIA DO CONJUNTO DE DADOS

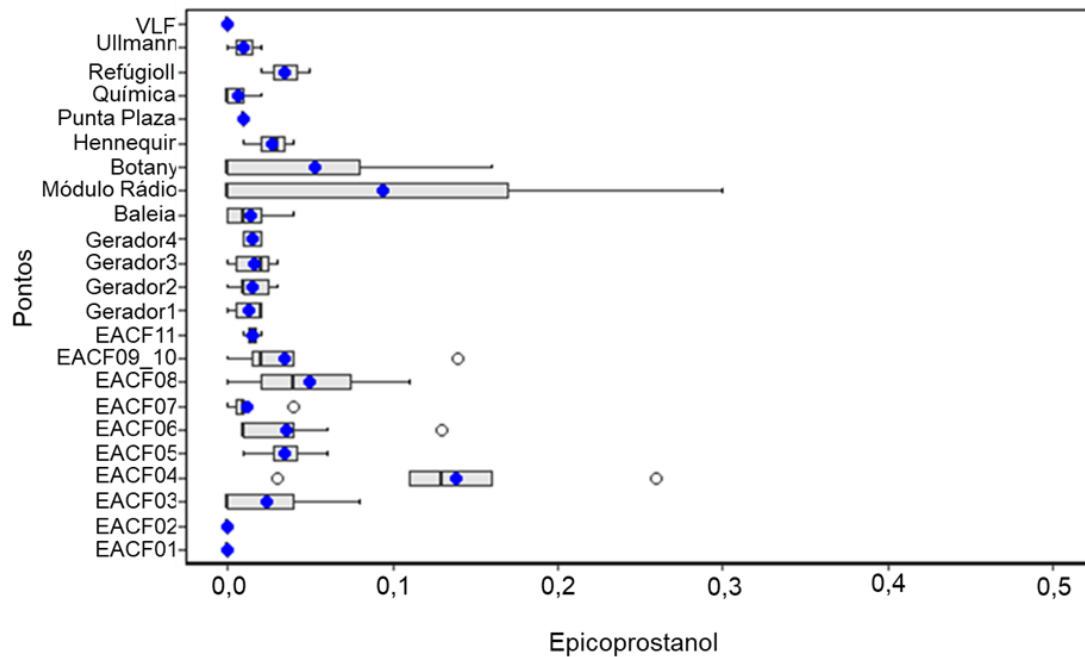


FONTE: A autora (2021).

A distribuição espacial do epicoprostanol (Figura 8), mostra que o ponto EACF 04, situado no entorno da EACF destaca-se pelo maior valor de concentração deste esterol, em comparação aos demais locais desta área, coincidindo com a tendência de valores mais elevados de coprostanol neste local.

Em relação aos pontos distantes da EACF, valores mais elevados de epicoprostanol ocorreram nos locais Módulo Rádio e Botany Point, sendo que esses pontos estão a mais de 500 metros da EACF e provavelmente tiveram valores alterados por fontes biogênicas, como fezes da fauna antártica.

FIGURA 8 – BOXPLOT DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE EPICOPROSTANOL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), CONSIDERANDO OS DIFERENTES PONTOS DE COLETA NAS AMOSTRAGENS REALIZADAS ENTRE 2012 E 2016. PONTO AZUL SINALIZA A MÉDIA DO CONJUNTO DE DADOS



FONTE: A autora (2021).

Comparando os valores de epicoprostanol encontrados no entorno da EACF com aqueles relacionados a amostras obtidas em locais mais distantes, não houve diferença significativa entre os pontos (Mann-Whitney;  $p = 0,15$ ).

#### 4.3 CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO

Um dos esteróis mais utilizados como indicador de contaminação ambiental por matéria orgânica de origem fecal é o coprostanol, pois este composto está presente em grande proporção nas fezes humanas (correspondendo a cerca de 60% dos esteróis presentes) e, conseqüentemente, amplamente distribuído no esgoto doméstico (VENKATESAN, KAPLAN, 1990; TAKADA, EGANHOUSE, 1998).

Entretanto, não existem valores de concentração de coprostanol estabelecidos na literatura que possam ser utilizados como indicadores de contaminação de solo antártico por material fecal. Particularmente, os pontos EACF 03, EACF 04, EACF 05, EACF 06, EACF 08, EACF 09 e EACF 10, todos localizados no entorno da EACF, apresentaram valores acima de  $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$ , estimado por GONZÁLEZ- OREJA.; SAIZ-SALINAS, (1998) como valor limite para indicação de sedimento contaminado por



esgoto, sugerindo que estes locais tenham recebido contribuições significativas de esgoto, com possibilidade de contaminação fecal.

Os níveis de coprostanol encontrados nos solos, do entorno da EACF (Figura 6), foram maiores do que os de solos agrícolas de Cremona e Nápoles, Itália (máximo de  $0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ ), tratados com lodo ou esterco (PUGLISI et al., 2013), e menores que em sedimentos de emissários de esgoto da Baía de Davis na Antártica ( $13,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (GREEN; NICHOLS, 1995). Nos pontos distantes, os níveis de coprostanol também foram menores que os encontrados em solos próximo ao emissário da Baía de Davis na Antártica ( $< 0,88 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (GREEN; NICHOLS, 1995).

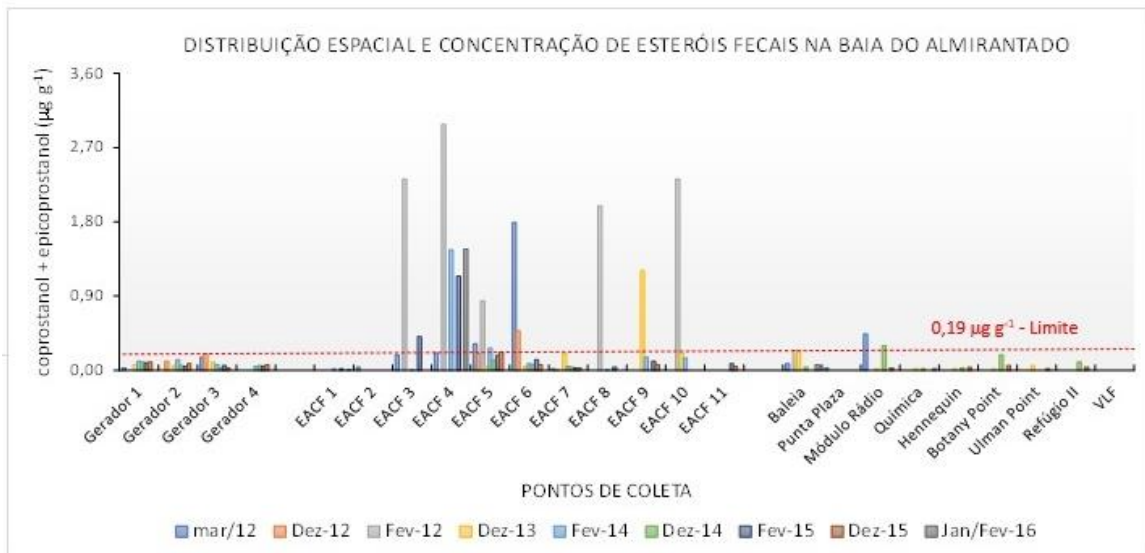
Em comparação à sedimentos antárticos, os valores foram maiores que em sedimentos coletados na Baía do Almirantado ( $0,17 - 0,34 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (MARTINS et al., 2002; 2012). Comparando com sedimentos marinhos de regiões costeiras do planeta, os níveis verificados neste estudo foram maiores que, por exemplo, na Baía de Ubatuba, Brasil (máximo de  $0,27 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (MUNIZ et al., 2006), Delta do Rio Níger, Nigéria ( $< 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (SOJINU et al., 2012), e menores do que aqueles detectados em sedimentos do Rio Mississipi, EUA ( $< 7,53 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (WHITTER et al., 1995) e dos rios Mindu e Quarenta, Brasil ( $< 12,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (MELO et al., 2019).

Para sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, foi estabelecido por Montone et al. (2010), o valor de  $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$  para a concentração de esteróis fecais (coprostanol + epicoprostanol) como um limite orientador da possível introdução de esgoto nesse local. Assim, os pontos EACF 03, EACF 04, EACF 05, EACF 06, EACF 08, EACF 09 e EACF 10, todos localizados no entorno da EACF, apresentaram valores acima de  $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 9), confirmando que os solos destes pontos receberam um possível aporte significativo de esgoto. Esta conclusão é reforçada ao se comparar com a mediana dos valores encontrados nos pontos distantes do EACF ( $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ ), considerados neste estudo como pontos sem introdução de material fecal humano, conforme discutido na seção 4.2. Nos locais mais afastados da EACF, os solos dos pontos Módulo Rádio e Punta Plaza também apresentaram valores acima do limite apresentado acima (Figura 9).

Ao se analisar a soma da concentração dos esteróis fecais (coprostanol + epicoprostanol), os níveis variaram de  $0,16$  a  $2,98 \mu\text{g g}^{-1}$  demonstrando serem maiores que o registrado previamente em sedimentos antárticos sujeitos a introdução de esgoto ( $< 0,01 - 0,41 \mu\text{g g}^{-1}$ , MONTONE et al., 2010;  $0,01$  a  $0,17 \mu\text{g g}^{-1}$ , MARTINS et al., 2012;  $< 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$ , MARTINS et al., 2014), e menores que regiões subtropicais

próximas a áreas urbanas como a Baía da Babitonga, Brasil (0,04- 6,08  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (MARTINS et al., 2014) e o Rio Tubarão, Brasil (0,02 - 32,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ , CABRAL et al., 2020).

FIGURA 9- GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE ESTERÓIS FECAIS CONSIDERANDO AS AMOSTRAGENS DE ENTRE 2012 E 2016.



FONTE: A autora (2021).

O ponto EACF 04 se apresenta como o mais contaminado entre todos os demais analisados, porém com tendência de queda na concentração dos esteróis totais ao longo dos anos, o que sugere uma remoção dos resíduos vazados após o incêndio da EACF (Figura 9). Este declínio pode estar atrelado ao fato de que meses após o incêndio, não houve introdução de esgoto, pois a área de entorno da EACF ficou alocada para realização da obra de reconstrução durante o período subsequente.

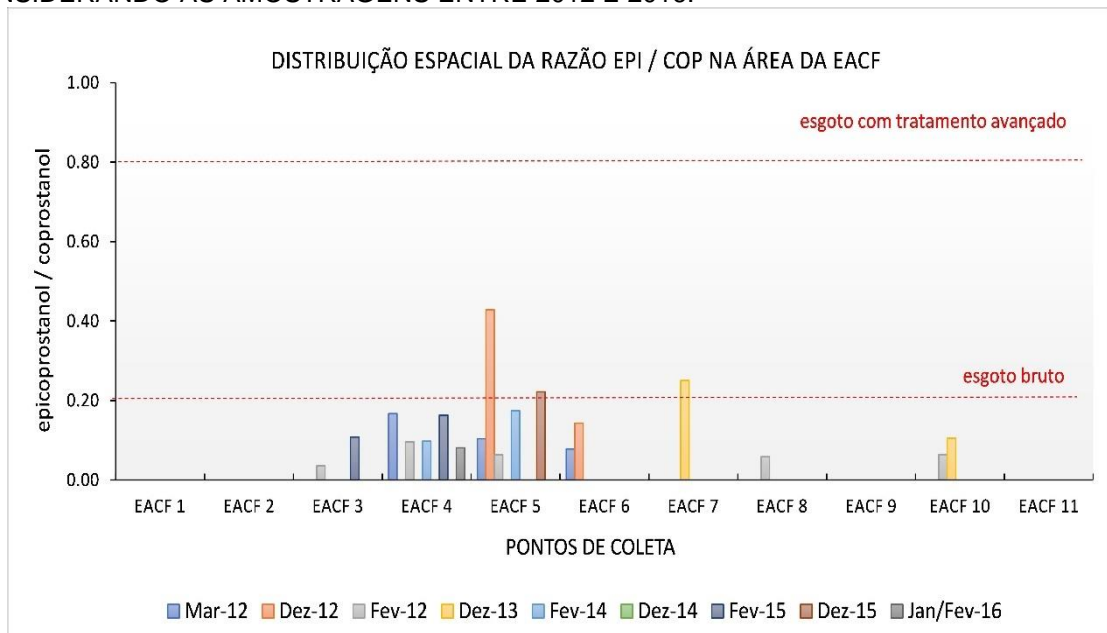
O epicoprostanol pode ser utilizado como indicador de tratamento do esgoto, pois é produzido durante o tratamento anaeróbico de águas residuárias (MUDGE; DUCE, 2005). De acordo com Green e Nichols (1995), a presença de traços de epicoprostanol em amostras com altas concentrações de coprostanol sugere uma possível contaminação por esgoto. Assim, é provável que os valores detectados nos pontos do entorno da EACF estejam primariamente relacionados ao esgoto proveniente do vazamento do sistema de tratamento de efluentes adotado pela EACF.

Para avaliar se o esgoto introduzido nos solos analisados haviam recebido algum tipo de tratamento prévio, utilizou-se a razão epicoprostanol/coprostanol

(epi/cop), sendo que valores superiores a 0,80 sugerem que o esgoto introduzido acidentalmente no entorno da EACF recebeu algum tipo de tratamento mais eficiente que o primário, e valores inferiores a 0,20 sugere a introdução de esgoto bruto (MUDGE; LINTERN, 1999).

Para os pontos que apresentaram valores iguais ou superiores a  $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$  da soma dos esteróis fecais, detectados no entorno da EACF, e, portanto, possivelmente contaminados por esgoto, a razão epi/cop foi calculada e os valores obtidos ( $< 0,20$ ) sugerem a introdução de esgoto bruto na maioria dos pontos amostrais (Figura 10).

FIGURA 10 – GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA RAZÃO EPI/COP CONSIDERANDO AS AMOSTRAGENS ENTRE 2012 E 2016.



FONTE: A autora (2021).

Já nos locais distantes da EACF, as concentrações de coprostanol foram cerca de 10 vezes menores (Figura 6), e assume-se que a concentração de esteróis fecais nestes locais seja de contribuição estritamente biogênica, pois essas áreas não foram atingidas diretamente pelo vazamento de esgoto.

A título de confirmação da fonte biogênica de esteróis fecais, a razão cop/epi estabelecida por Venkatesan e Santiago (1989) auxilia na identificação da contribuição de esteróis de fontes não humanas, onde valores menores que 1,50 indica esteróis fecais de fontes biogênicas. Assim, utilizando a razão cop/epi foi possível confirmar a origem biogênica dos esteróis detectados, pois todos os pontos que tiveram níveis de esteróis fecais superiores a  $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ , apresentaram valores

inferiores ou próximos a 1,50 para esta razão, a citar Botany (0,19) e Módulo Rádio (1,59).

## 5 CONCLUSÃO

Por meio da determinação de marcadores orgânicos, como os esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol) foi possível analisar a contaminação por esgoto nos solos do entorno da Estação Antártica Comandante Ferraz, que foram afetados por vazamento de esgoto causado pelo incêndio da estação em 2012.

As concentrações de esteróis fecais em alguns pontos do solo do entorno da EACF foram 9 vezes maiores que os detectados em solos tratados com lodo de esgoto ou esterco de Cremona e Nápoles na Itália e 3 vezes maiores aos solos próximos ao emissário da Baía de Davis na Antártica.

A razão epi/cop indicou que os pontos do entorno da EACF, e que apresentaram valores de coprostanol maiores que em solos tratados com lodo e esgoto na Itália, receberam um derrame de esgoto não tratado, provavelmente proveniente da rede de tubulações da estação e de caixas de passagem localizadas próximo ao local de ocorrência do incêndio.

O presente trabalho é o primeiro estudo sobre contaminação por esgoto em solos da Antártica em área afetada pelo incêndio da EACF. Os valores encontrados sugerem que apenas os locais de entorno da EACF foram contaminados por esgoto, mas que os valores de coprostanol tiveram uma redução gradativa no decorrer dos anos, o que mostra a degradação do material orgânico liberado com o incêndio ou o transporte e remobilização deste material para outras regiões durante o período de reconstrução.

Por fim, a avaliação de contaminação por esgoto através do marcador coprostanol mostrou-se eficiente, sendo uma boa ferramenta de monitoramento de contaminação por esgoto para o ambiente antártico, incluindo solos.

Assim, este estudo recomenda o monitoramento continuado de toda área do entorno da EACF para que possíveis medidas de remediação sejam adotadas em caso de manutenção dos altos níveis de esteróis fecais. Este monitoramento reforçará o atendimento ao Protocolo ao Tratado Antártico sobre Proteção ao Meio Ambiente, permitindo a continuidade das atividades científicas do Brasil nesta região.

## REFERÊNCIAS

- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9648: Estudo de Concepção de Esgoto sanitário**. Brasil, 1986.
- ARONSON, R. B.; THATJE, S.; MACCLINTOCK, J. B.; HUGHES, K. A. Anthropogenic impacts on marine ecosystems in Antarctica. **Annals of The New York Academy of Sciences**, v. 1223, n. 1, p. 82-107, 2011.
- BARGAGLI, R. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. **Science of The Total Environment**, v. 400, n. 1-3, p. 212-226, 2008.
- BARTLETT, P.D. Degradation of coprostanol in an experimental system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 1, p. 27-29, 1987.
- BERGEN, P. F. V.; NOTT, C. J.; BULL, I. D.; POULTON, P. R.; EVERSLED, RICHARD, P. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments—I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 1-2, p. 117-135, 1997.
- BETHELL, P. H.; GOAD, L. J.; EVERSLED, R. P.; OTTAWAY, J. The Study of Molecular Markers of Human Activity: the use of coprostanol in the soil as an indicator of human faecal material. **Journal of Archaeological Science**, v. 21, n. 5, p. 619-632, 1994.
- BLANCHETTE, R. A.; HELD, B. W.; FARRELL, R. L. Defibrillation of wood in the expedition huts of Antarctica: an unusual deterioration process occurring in the polar environment. **Polar Record**, v. 38, n. 207, p. 313-322, 2002.
- CABRAL, A. C.; DAUNER, A. L. L.; XAVIER, F. C. B.; GARCIA, M. R. D. G.; WILHELM, M. M.; SANTOS, V. C. G.; NETTO, S. A.; MARTINS, C.C. Tracking the sources of allochthonous organic matter along a subtropical fluvial-estuarine gradient using molecular proxies in view of land uses. **Chemosphere**, v.225, 2020.
- CASSIANO, N. M. et al. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, pp. 1021-1030, 2009.
- CHAGAS, W. F. **Estudo dos patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins agrícolas, das estações de tratamento de esgotos da Ilha do Governador e da Penha**, no Estado do Rio de Janeiro. 2000. 89 f. Dissertação (Mestrado Saúde Pública) – Programa da Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2000.
- COLABUONO, F.I.; TANIGUCHI, S.; CIPRO, C. V. Z.; SILVA, J.; BÍCEGO, M. C.; MONTONE, R. C. Persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses after fire in Brazilian Antarctic Station. **Marine Pollution Bulletin**, v.93, p.266-269, 2015.

CRUZ, F. S.; ERNST, B.; ARATA, J. A.; PARADA, C. Spatial and temporal dynamics of the Antarctic krill fishery in fishing hotspots in the Bransfield Strait and South Shetland Islands. **Fisheries Research**, v. 208, p. 157-166, 2018.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Série Escola Piloto de Engenharia Química. Epapers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

FROEHLER, S.; MARTINS, R. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2020-2026, 2008.

GONZÁLEZ- OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. I. Short-term Spatio-temporal Changes in Urban Pollution by Means of Faecal Sterols Analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v.36, p.868-875, 1998.

GREEN, G.; NICHOLS, P. D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils At Davis Station, Antarctic: a survey for human-derived contaminants. **Antarc. Sci**, v.7, p. 137-144, 1995.

GRIMALT, J.O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 3, p. 357-363, 1990.

GRÖNDAHL, F.; SIDENMARK, J.; THOMSEN, A. Survey of wastewater disposal practices at Antarctic research stations. **Polar Research**, v. 28, n. 2, p. 298-306, 2009.

HUGHES, K. A. Reducing sewage pollution in the Antarctic marine environment using a sewage treatment plant. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9-10, p. 850-853, 2004.

KARIMINIA, S.; AHMAD, S.S.; HASHIM, R.; ISMAIL, Z. Environmental Consequences of Antarctic Tourism from a Global Perspective. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 105, p. 781-791, 2013.

KRIWOKEN, L. K.; ROOTES, D. Tourism on ice: environmental impact assessment of antarctic tourism. Impact. **Assessment and Project Appraisal**, v. 18, n. 2, p. 138-150, 2000.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. 101 f. Dissertação (Mestrado Oceanografia Química e Geológica) –Instituto de Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D.; VERAS, Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.

MARTINS, C. C. **Avaliação da Introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos na Baía do Almirantado, Península Antártica**. 113p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARTINS, C. C.; VENKATESAN, M.; MONTONE, R. C. Sterols and linear alkylbenzenes in marine sediments from Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands. **Antarctic Science**, v. 14 n. 3, p. 244-252, 2002.

MARTINS, C. C.; GOMES, F. B. A.; FERREIRA, J. A.; MONTONE, R. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1008-1014, 2008.

MARTINS, C. C.; AGUIAR, S. N.; BÍCEGO, M. C.; MONTONE, R. C. Sewage organic markers in surface sediments around the Brazilian Antarctic station: Results from the 2009/10 austral summer and historical tendencies. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 12, p. 2867-2870, 2012.

MARTINS, C. C.; AGUIAR, S.N.; WISNIESKI, E.; CESCHIM, L. M.; FIGUEIRA, R. C.; MONTONE, R. C. Baseline concentrations of faecal sterols and assessment of sewage input into different inlets of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 78, n. 1-2, p. 218-223, 2014.

MELO, M. G.; SILVA, B. A.; COSTA, G. S.; NETO, J. C. A. S., SOARES, P. K.; VAL, A. L.; CHAAR, J. S.; KOOLEN, H. H. F.; BATAGLION, G. A. Sewage contamination of Amazon streams crossing Manaus (Brazil) by sterol biomarkers. **Environmental Pollution**, v.244, 2019.

MCCALLEY, D.V.; COOKEE, M.; NICKLESS, G. Effect of sewage treatment on faecal sterols. **Water Research**, v. 15, n. 8, p. 1019-1025, 1981.

MENDONÇA, S. R.; MENDONÇA, L. C. **Sistemas Sustentáveis de Esgoto: orientações técnicas para projetos de redes coletoras, emissários, canais, estações elevatórias, tratamento e reuso na agricultura**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2017.

METCALF, L.; EDDY, H. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos – 5º Edição**. São Paulo. AMGH. 2015.

MONTONE, R. C.; MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; SATIE TANIGUCHI, D. A. M. S.; CAMPOS, L. S., WEBER, R. R. Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators. **Science of The Total Environment**. v.408, n.20, 2010

MUGDE, S. M.; LINTERN, D. G. Comparison o sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C. Canada. **Estuar. Coast. And Shelf Sci.**, v.48, p-27-38,1999.

MUGDE, S. M.; DUCE, C. E. Identifying the Source, Transport Path and Sinks of Sewage Derived Organic Matter, **Environmental Pollution**, v. 136, p. 209-220, 2005.



MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C., BÍCEGO, M. C. Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, pp. 1090-1117, 2006.

NGUYEN, D.; BRUCHET, A.; ARPINO, P. Determination of Sterols in Sewage Sludge by Combined in Situ Trimethylsilylation/Supercritical Fluid Extraction and GC/MS. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 6, p. 1686-1690, 1995.

PROST, K.; BIRK, J. J.; LEHNDORFF, E.; GERLACH, R.; AMELUNG, W. Steroid Biomarkers Revisited – Improved Source Identification of Faecal Remains in Archaeological Soil Material. **Plos One**, v. 12, n. 1, p. 1-30, 2017.

PUGLISI, E.; NICELLI, M.; CAPRI, E.; TREVISAN, M.; DEL, R. A. A. Cholesterol, beta-sitosterol, ergosterol, and coprostanol in agricultural soils. **Journal of Environmental Quality**, v.2, p. 466-471, 2003.

RIVAS-RUIZ, R.; MORENO-PALACIOS, J.; TALAVERA, J. O. Investigación clínica XVI. Diferencias de medianas con la U de Mann-Whitney. **Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social**, v. 51, n. 4, p. 414-419, 2013.

RODRIGUEZ, C. J. M. **Tratamento de efluentes líquidos na Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF): avaliação e aplicabilidade do processo eletrolítico**. 2000. 251 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SHERWIN, M. R.; VLEET, E. S.V.; FOSSATO, V. U.; DOLCI, F. Coprostanol (5 $\beta$ -cholestan-3  $\beta$ -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. **Marine Pollution Bulletin**, v.26, p.501-507, 1993.

SMITH, J.J.; RIDLLE, M. J. Sewage Disposal and Wildlife Health in Antarctica. **Health of Antarctic Wildlife**. p. 271-315, 2009.

SOJINU, S. O.; SONIBARE, O.O.; ZENG, E. Y. Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. **Science of The Total Environment**. v. 441, 2012.

TAKADA, H., EGANHOUSE., R.P. **Molecular markers of anthropogenic waste**. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, 1998.

UCKER, F. E.; ALMEIDA, R. A.; UCKER, A. P. F. B.G.; KEMERICH, P. D. C. Componentes do sistema de tratamento de esgoto com plantas. **Monografias Ambientais- REMOA**, v. 14, n. 1, p.2974-2981, 2014.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica basin, southern California. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 2, p. 208-214, 1990.

VOGEL, **Análise Química Quantitativa**, 6ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro-RJ, 2002.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, n. 2, p. 83-99, 1986.

WEBER, K.; GOERKE, H. Persistent organic pollutants (POPs) in antarctic fish: levels, patterns, changes. **Chemosphere**, v. 53, n. 6, p. 667-678, 2003.

WILLIAMS, N. Worries heighten Antarctic focus. **Current Biology**, v. 18, n. 5, p. 179-180, 2008.

WISNIESKI, E.; CESCHIM, L. M. M.; MARTINS, C. C. Validação de um de método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostrar de sedimentos marinhos. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 8, p. 1007-1014, 2016.